

JP09-500486A(1997)  
(86) PCT/EP/95/01767  
(87) WO95/31000  
(31) P4416413.0  
(32) 1994.5.10  
(33) DE  
(43) 1997.1.14

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

1. They are Operating Instructions of Secondary Ion Time of Flight Mass Spectrometer for Analysis of Mass Spectrum. It is what the mass field where many were microstructure-ized separates and produces at quite big spacing. A primary ion pulse is continuously emitted to a sample front face at intervals of [ regular ]  $t_z$  (cycle time). The secondary ion of the various mass  $m$  which jumps out of a sample front face by the  $b$  primary ion is accelerated with equal energy. The time of flight  $t$  depending on  $c$  mass is measured covering range 1, and mass is determined from there. In the approach equipped with the above step The  $d$  each first ion pulse consists of many subpulses. The width of face of  $e$  each subpulse is narrow, and decomposition of the microstructure-ized mass field is enabled. The spacing  $tB$  of a  $f$  subpulse is larger than the width of face of the microstructure-ized mass field. Several  $n$  of a  $g$  subpulse is chosen so that  $n \cdot tB$  may become smaller than spacing between the microstructure-ized mass fields.  $n$  spectrums of each microstructure-ized mass field about  $h$  subpulse are added. Approach characterized by things.
2. Approach according to claim 1 characterized by the trains from  $n = 3$  to  $n = 20$  constituting the primary ion pulse.
3. It is Secondary Ion Time of Flight Mass Spectrometer for Enforcing Claim 1 or Approach by 2. A primary ion pulse is continuously emitted to a sample front face at intervals of [ regular ]  $t_z$  (cycle time). The secondary ion of the various mass  $m$  which jumps out of a sample front face by the  $b$

This Page Blank (copy),

primary ion is accelerated with equal energy. The time of flight  $t$  depending on  $c$  mass goes also over path length  $l$ , and is measured, and mass is determined from there. In a thing The sample front face is equipped with  $n$  sources of a primary ion in the short time interval  $t_B$  to which the same primary ion train is substantially emitted with a time interval  $t_z$  and which were pulse-ized. The time interval  $t_B$  of two primary ion pulses is larger than the difference of the time of flight of the element ion of a criteria mass field, or molecular ion in that case. On it Spacing of the primary ion pulse of the beginning to the last  $t_A = n \cdot t_B$  is the secondary ion time of flight mass spectrometer characterized by adding  $n$  microstructure maxims which are shorter than the difference of the time of flight between the criteria mass in the detected mass field, and belong to the same secondary ion kind in that case.

---

[Translation done.]

This Page Blank (us,pc)

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

Operating instructions of the secondary ion time of flight mass spectrometer It dissociated about the operating instructions of the secondary ion time of flight mass spectrometer for mass spectrum analysis at spacing with the quite big mass field where many were microstructure-ized at that time, this invention was produced, and it has the following steps.;

a) A primary ion pulse is continuously emitted to a sample front face at intervals of [ regular ] tz (cycle time) The secondary ion of the various mass m which jumps out of a sample front face by b primary ion is accelerated with equal energy The time of flight t depending on c mass should be measured covering range 1, and mass should be determined from there.

For the approach mentioned above, time of flight t is \*\*\*\*\* to the radical root of mass.

る ( t は  $\sqrt{m}$  に比例する ) 。 所定の質量

The number of degree ion makes a microstructure maxim (Feinstruktur-Maxima) at intervals of [ tm ] predetermined time in a "criteria mass-field" within the fixed cycle time tz, and the latter is equivalent to the integral atomic weight or the molecular weight of element ion or molecular ion, respectively in that case. The amplitude of a microstructure maxim makes possible the quantitative analysis and qualitative analysis of structure on the front face of a sample.

A secondary ion time-of-flight mass spectrometer and this are called TOF-SIMS (time-of-flight secondary ion mass spectrometry) again, and are known well (refer to Analytica Chemistry, 1992, Vol.64, Page1027 ff, and 1993, Vol.65, and Page630Aff.). This is used for the chemical analysis on the front face of a solid-state.

The primary ion beam by which pulse die length tp was pulse-ized is emitted to a sample front face in that case. By this primary ion beam, secondary ion jumps out of a sample front face.

The generated secondary ion is accelerated with the equal energy E in the extract field (several KeV).

This Page Blank (uspto)

Then, secondary ion flies the flight path length  $l$ , and is detected by the detector which has time resolution at the termination of the flight path length. Secondary ion is simply electrified in the large number.

The time of flight of secondary ion is expressed with a degree type. It is got blocked,  

$$t = l / v = ( l / \sqrt{2 E} ) \cdot \sqrt{m} = \text{定数} \cdot \sqrt{m} \quad ( 1 )$$

Therefore, in the case of the equal energy  $E$ , the exact mass  $m$  of secondary ion can be calculated from the calculated time of flight.

As for record of secondary ion, according to a desired mass, field, a degree type is drawn from the above-mentioned formula (1) within a time interval  $t_z$ , i.e., the cycle time, in a line crack and that case from the time amount which the primary ion pulse collided with. It is got blocked,  

$$t_z = \text{定数} \cdot \sqrt{m_{max}} \quad ( 2 )$$

$m_{max}$  = 所望の質量領域内の最大質量

The following primary ion pulse can be applied to a sample after progress of this cycle time. Measurement of time of flight follows and is repeatedly performed by the frequency  $f = 1/t_z$ . It is 0.1-10 at the type target which generates and detects only few secondary ion very much per 1 cycle. Mass analysis which had ratio with reinforcement to low sufficient high reinforcement dynamically enough covering many mass numbers is realized by accumulating the number of events of many cycles. This measuring time becomes about 100 - 1000 seconds typically.

Element ion and molecular ion jump out of a sample front face. The exact mass of the secondary ion kind which is element ion or molecular ion is obtained from the sum total of atomic weight. Each atomic weight is slightly shifted from the integral value for nuclear binding energy, and the criteria mass field mentioned above on both sides of an integral value is generated. the exact mass of element ion and molecular ion is slight -- it is as \*\*\*\*. As an example of the secondary ion kind of 27u, they are aluminum +:26, 99154 u; C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>+:27, and 023475u. Various secondary ion kinds are separated, that is, it is decomposed into a microstructure-maxim, and an element and a compound divide and are detected by mass resolution high enough. Separation of such various kinds is a substantial prerequisite for the trace detection of a compound and an element.

In TOF-SIMS,  $m$  it attaches, and is stated, and this mass defect  $\delta m$  in mass  $m$  is divided into two microstructure-maxims. [ mass resolution ] This is deterministically dependent on the primary ion pulse die length  $t_p$ . Although the further factors for this separation are the resolution of a time of flight analyzer, and the time resolution of a detector or a record electronic system, they are not the objects of this invention anyway.

the TOF-SIMS method is used only for analysis of a surface structure -- not having -- the high location of a submicron field -- record of distribution from one side face of various elements and

This Page Blank (USP),



compounds with resolution is also realized. For this reason, the focus of the primary ion beam is carried out to a very small point, and it scans a sample with deviation equipment. A mass spectrum is taken and evaluated to each scanning point. Then, a distribution image is generated from the result of many scanning points (typically for example, 256x256) (imaging TOF-SIMS). Furthermore, depth distribution of various kinds can be measured by analysis of sample logging using a primary ion beam or the additional ion source, or various penetration depths (depth gestalt).

In the case of typical drift distance [ about 2m ] 1, primary ion pulse die length required for high mass resolution is several [ only ] nanoseconds. This primary ion pulse is made by the suitable beam pulse-ized approach from the static beam of the ion source. The number of the primary ions per pulse is obtained from the static flow  $I_p$  and the pulse die length  $t_p$  of the ion source. It is got blocked.  $N_p = I_p \cdot t_p / e$  (e: element charge) (3)

It is clear from this in the case of shortening of primary pulse die length the number's [ of primary ions ] per pulse to decrease. In order for this to generate the secondary ion of the same number and to detect it, many primary ion pulses will be needed. This means the increment in the measuring time. Since the increment in this measuring time uses only the very small ionic current  $I_p$  first in the case of the detailed focus ion source for very small field analysis, it poses a problem. In order to acquire the gestalt of the depth direction by obtaining a spectrum by high dynamics, obtaining the distribution image of one side face, and high dynamics, it becomes the measuring time of 1 hour to several hours in many cases.

in the case of the conventional technique, shortening of the measuring time has suitable loss of mass resolution, and lengthens primary pulse die length  $t_p$  -- or it is possible only by raising a cycle repeatedly with suitable limitation of the mass field to catch.

This technical problem is offering the operating instructions of a secondary ion time-of-flight mass spectrometer, and enabling compaction of the measuring time without loss of mass resolution, and reduction of a mass field by this.

This technical problem is solved by having the following descriptions in the conventional approach stated by introduction.;

d) The each first ion pulse consists of many subpulses. The width of face of e each subpulse is narrow. Decomposition of the microstructure-ized mass field is enabled. The spacing  $t_B$  of f subpulse is larger than the width of face of the microstructure-ized mass field. Several n of a g subpulse is chosen so that  $n \cdot t_B$  may become smaller than spacing between the microstructure-ized mass fields. n spectrums of each microstructure-ized mass field about h subpulse are added.

if it puts in another way -- : -- it not only uses the short primary ion pulse of 2 and 3, but the front face is emitted within the cycle time  $t_z$  in the time amount interval  $t_z$  (formula 2 reference) using the same sub pulse train substantially [ a majority of short time intervals ]. ; with larger spacing of two subpulses than the difference of the time of flight of the element ion and molecular ion of integer

This Page Blank (us.pdf)

criteria mass -- spacing of the primary ion-subpulse of moreover, the beginning, and the last is smaller than the difference of the time of flight between the criteria mass of the mass field to detect. by adding  $n$  produced micro maxims, without lengthening the measuring time, the S/N ratio of measurement is boiled markedly and improves. Preferably, this train consists of subpulses from  $n=3$  to  $n=20$ .

The equipment for performing this approach follows, and emits a primary ion to a sample front face in pulse (primary ion pulse), and that primary ion generates the secondary ion of various mass from a sample front face. After this secondary ion is generated, it is accelerated with the same energy  $E$ . The time of flight  $t$  depending on mass is measured covering range 1, the time of flight  $t$  is proportional to the radical root of mass, the number of the secondary ion equivalent to the predetermined mass  $m$  makes a microstructure-maxim with the time interval  $t_m$  predetermined within the fixed cycle time  $t_z$ , and the latter is mostly equivalent to the element weight or molecule weight of element ion or molecular ion, respectively in that case.

The amplitude of a microstructure-maxim enables qualitative and quantitative analysis of the structure on the front face of a sample. This equipment has offered  $n$  sources of a primary ion in the short time interval  $t_B$  to which the same primary ion train is substantially emitted at the time amount interval  $t_z$  and which were pulse-ized on the sample front face. The time interval  $t_B$  of two primary ion pulses is larger than the difference of the time of flight of the element ion of a criteria mass field, or molecular ion in that case. On it Spacing of the primary ion pulse of the beginning to the last  $t_A=n \cdot t_B$  is shorter than the difference of the time of flight between the criteria mass in the detected mass field, and it is characterized by adding  $n$  microstructure maxims belonging to the same secondary ion kind in that case.

The example of this approach and this equipment is explained to the drawing. This drawing is as follows. It is got blocked. drawing 1 is the \*\* type block diagram of the time of flight mass spectrometer. Drawing 2 with the conventional technique obtained mass spectrum Spectrum list of a mass field 1-50u Detail of b mass field 26.5-28.5u Mass spectrum from which drawing 3 was obtained on the operating instructions by this invention Spectrum list of a mass field 1-50u Detail of b mass field 26.5-28.5u Drawing 4 is the secondary ion distribution image obtained by the conventional technique. Drawing 5 is the secondary ion distribution image obtained on the operating instructions by this invention. Drawing 1 shows the measurement principle of the secondary ion time-of-flight-mass-spectrometry approach. beam pulse equipment PS with suitable ion source IQ which carries out consecutive operation -- a pulse -- are-izing and the primary ion pulse mentioned above arises.

then, the primary ion beam which passed along mass filter MF while being pulse-ized be put together in a focus in Sample P (target) using focal equipment FK and raster equipment RS -- it is positioned. It is generated by the primary ion beam and all the secondary ion by which the electric charge was

This Page Blank (uspto)

carried out simply is accelerated with the same energy  $E$  with sweep voltage  $U_{ac}$ . Then, it is measured with the time of flight analyzer FZA in which the time of flight has a spatial and time focus-ized property. Suitable ion detector ID in which time amount decomposition suitable for detection is possible is used. The output pulse of ion detector ID is processed by the record electronic system which consists of a time amount-digital converter TDC connected with Discriminator DS and high-speed memory.

The typical measurement result obtained by the conventional technique of this approach is shown in drawing 2 a and 2b. Here, the primary ion pulse with the pulse die length for 1.3ns per [ 2 and 3 ] cycle-time  $t_z$  was used. The secondary ion from which it seceded over the cycle time for 100 microseconds was recorded, it was total and all the events were added over 1695-107 cycle. The measuring time follows and becomes 1695 second = 28 minutes here. In the above-mentioned case, the silicon wafer which has aluminum test structure as a sample is treated. Drawing 2 a shows a spectrum list in the mass field (criteria mass) of 1-50u.

Drawing 2 b shows the microstructure of the maxim in the mass field of 26.5-28.5u of the spectrum by drawing 2 a to a detail. Here, separation of various atomic ion or molecular ion becomes clear by high mass resolution. In the case of the criteria mass 27, separation of aluminum+ and C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>+ is performed, and, in the case of the criteria mass 28, separation of Si+, AlH+, and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+ is performed. The further maxim does not exist between the maxims of the criteria mass 27 and 28 as a result of the exact mass of the element of a periodic table, for example, they are C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>+ and Si+.

The operating instructions illustrated by drawing 3 a based on this invention and drawing 3 b in the number of the secondary ion recorded in the predetermined measuring time in order to shorten the measuring time sharply in order to raise the dynamics as a result are chosen. Here, the subpulse of 12 of the same pulse die length was used with the time interval for 25ns instead of the primary ion pulse of 2 and 3, and the eternal cycle time  $t_z$  in that case was 100 microseconds.

Drawing 3 a shows the spectrum list of the mass fields of 1-50u. Separation of various criteria mass is accepted clearly. The difference in the time of flight between  $m = 49$  and  $m = 50$  is greater than 12.25ns = 300ns.

The microstructure of the same mass spectrum of the mass field of 26.5-28.5u is shown in drawing 3 b. By using the sub pulse train of 12 of predetermined spacing, 12 steps of laps in the peak structure from drawing 2 b are accepted clearly. By choosing spacing of 25ns, the lap of the maxim belonging to various primary ion pulses is avoided, and the relating injury of the peak train to predetermined association of it is attained. As shown in drawing 2 b, in the case of the criteria mass 27, the maxim for aluminum+ and C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>+ is detected, and, in the case of the criteria mass 28, the maxim for Si+, and AlH+ and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+ is detected.

It was total and all the events were added over 1695-107 cycle. The measuring time becomes 1695 second = 28 minutes like drawing 2 a and drawing 2 b here. This example shows that peak

This Page Blank (uspto)

interference which is blocked does not have, either and one 12 times the secondary ionic strength of this can be recorded, without spoiling mass decomposition in the case of the same measuring time. So, the same information as drawing 2 a and drawing 2 b is acquired by the measuring time of 1/12 by adding each secondary ion kind of reinforcement. This means shortening of the measuring time for 28 to 2.3 minutes here.

The actuation technique by this invention shortens the acquisition time amount for a secondary ion image again.

Here, analysis like drawing 2 or drawing 3 is performed to each pixel (pixel) of every, and the distribution image of various secondary ion kinds is generated continuously.

Drawing 4 shows the distribution image in the actuation technique by the conventional technique. Per 1 cycle and the primary ion pulse of 2 and 3 were used. The event for each pixel was added and evaluated over 200 cycle. The total measuring time of a 256x256-pixel sake is 1310 second = 22 minutes.

Drawing 5 shows the distribution image of the same sample in the actuation technique by this invention. With the time interval for 25ns, the pulse train of 12 subpulse was used per 1 cycle. The event covering 200 cycles was added and evaluated. The total measuring time is the thing of drawing 5 , and is 1310 second = 22 minutes. In the case of the same amount of information as the same measuring time, by actuation by this invention, the reinforcement and dynamics in a secondary ion distribution image become large certainly. To only secondary ion aluminum<sup>+</sup> of 47 being recorded in the pixel which has shone brightly, in the pixel which has shone brightly, it is total and the secondary ion of 411 is contained by drawing 5 at drawing 4 . In the case of the same acquisition time amount, the same improvement in image quality is shown by other distribution of C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, Si<sup>+</sup>, and AlH<sup>+</sup>. By the same image quality, 1/12 is shortened for image acquisition time amount.

The technique of using a time amount pulse train instead of a single pulse is applied also to a similar approach, and is applied also to the gas phase analysis especially using the time of flight mass spectrometry. The ion generating is performed by the electronic pulse in that case, the generated gas ion is accelerated, and the mass is determined by time-of-flight measurement. It is TOT-SIMS like [ an electronic pulse train is used instead of the electronic pulse of a single, and / in the case of being secondary ion time-of-flight mass analysis ]. - Required modification is added and shortening of the measuring time is obtained in the case of - high-resolution time-of-flight mass analysis.

---

[Translation done.]

This Page Blank (uspto)



**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

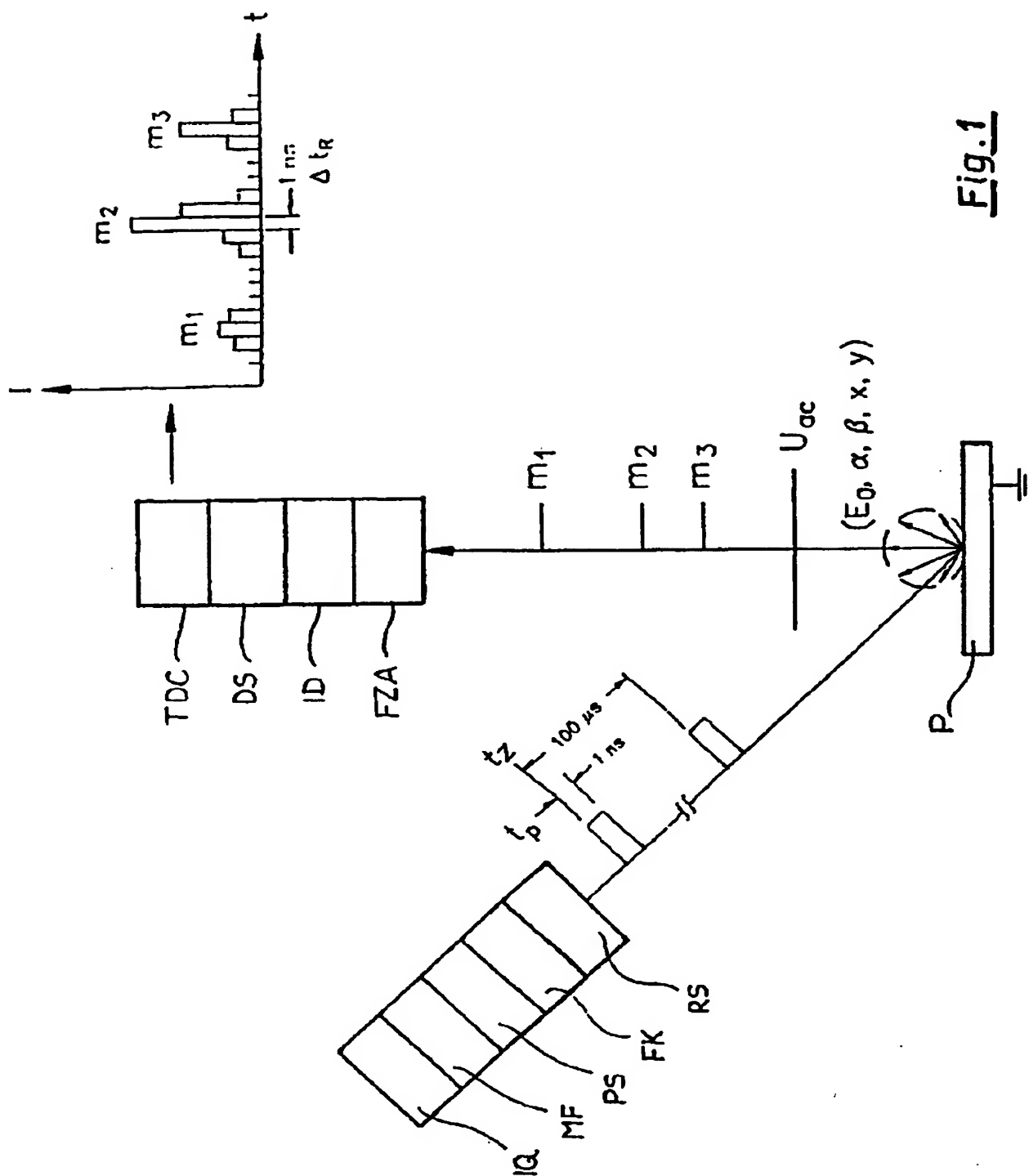
---

**DRAWINGS**

---

[Drawing 1]

This Page Blank (uspto)



**Fig.1**

[Drawing 2]

This Page blank (uspro)

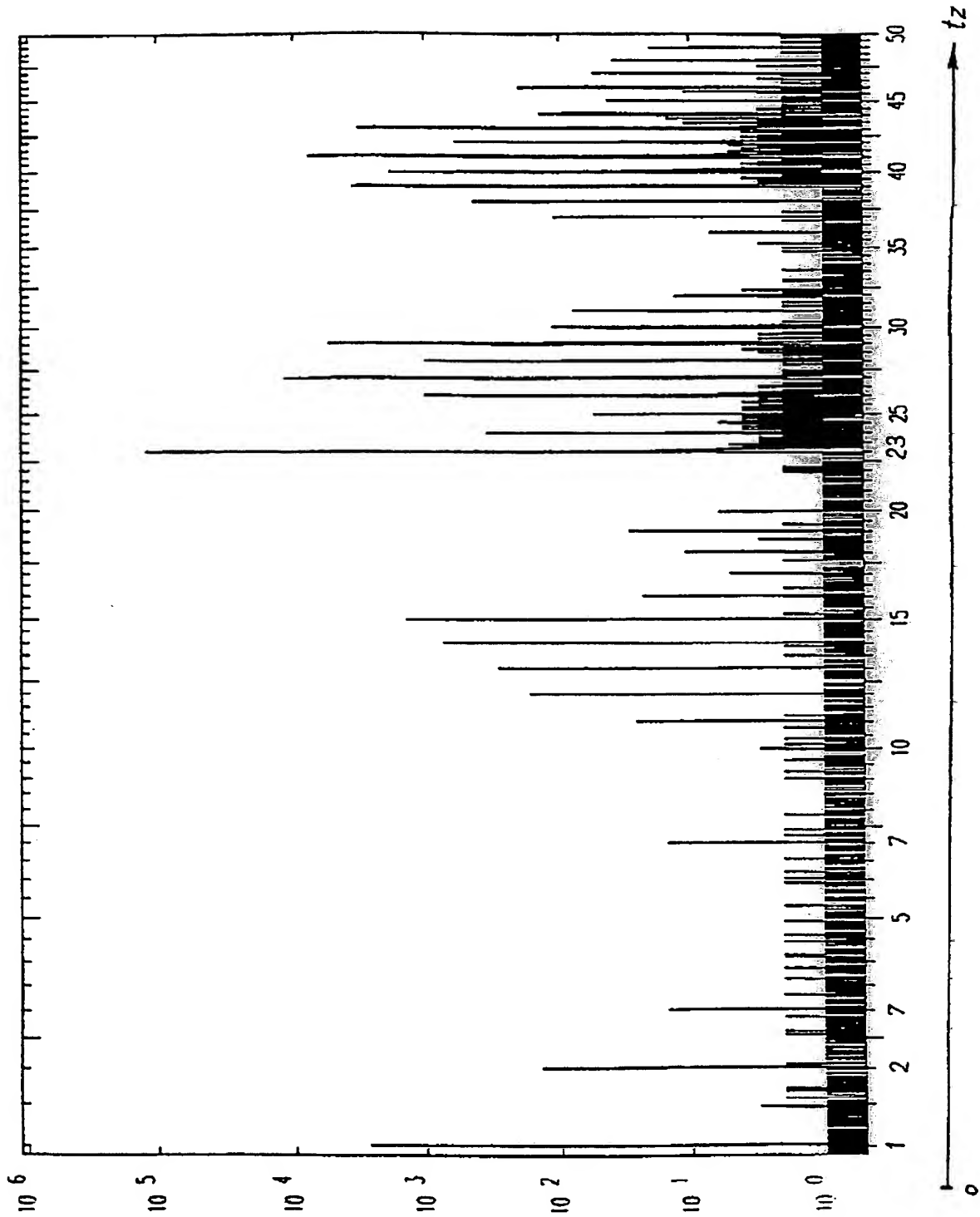


Fig. 2a

[Drawing 2]

This Page Blank (uspto)

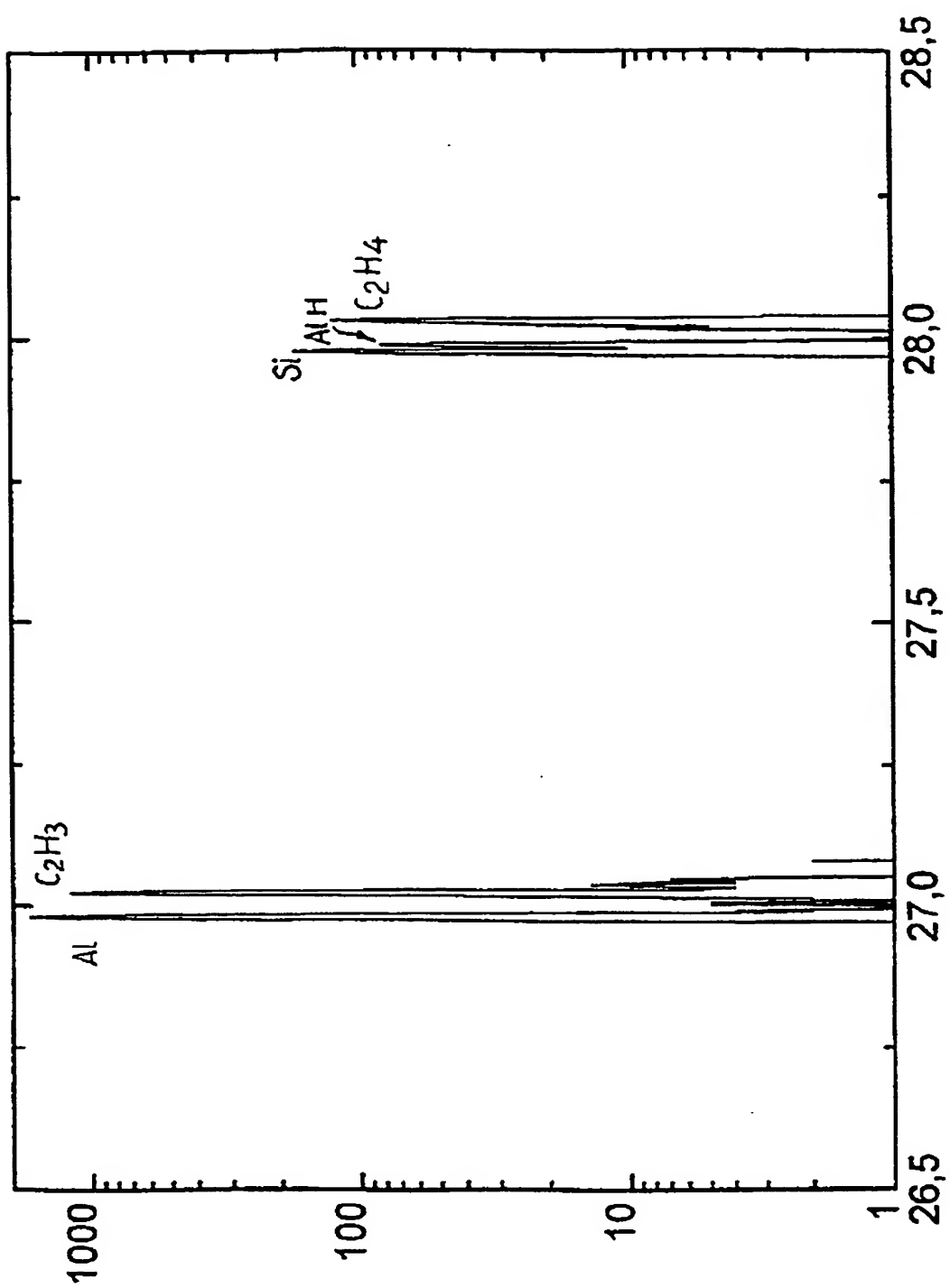
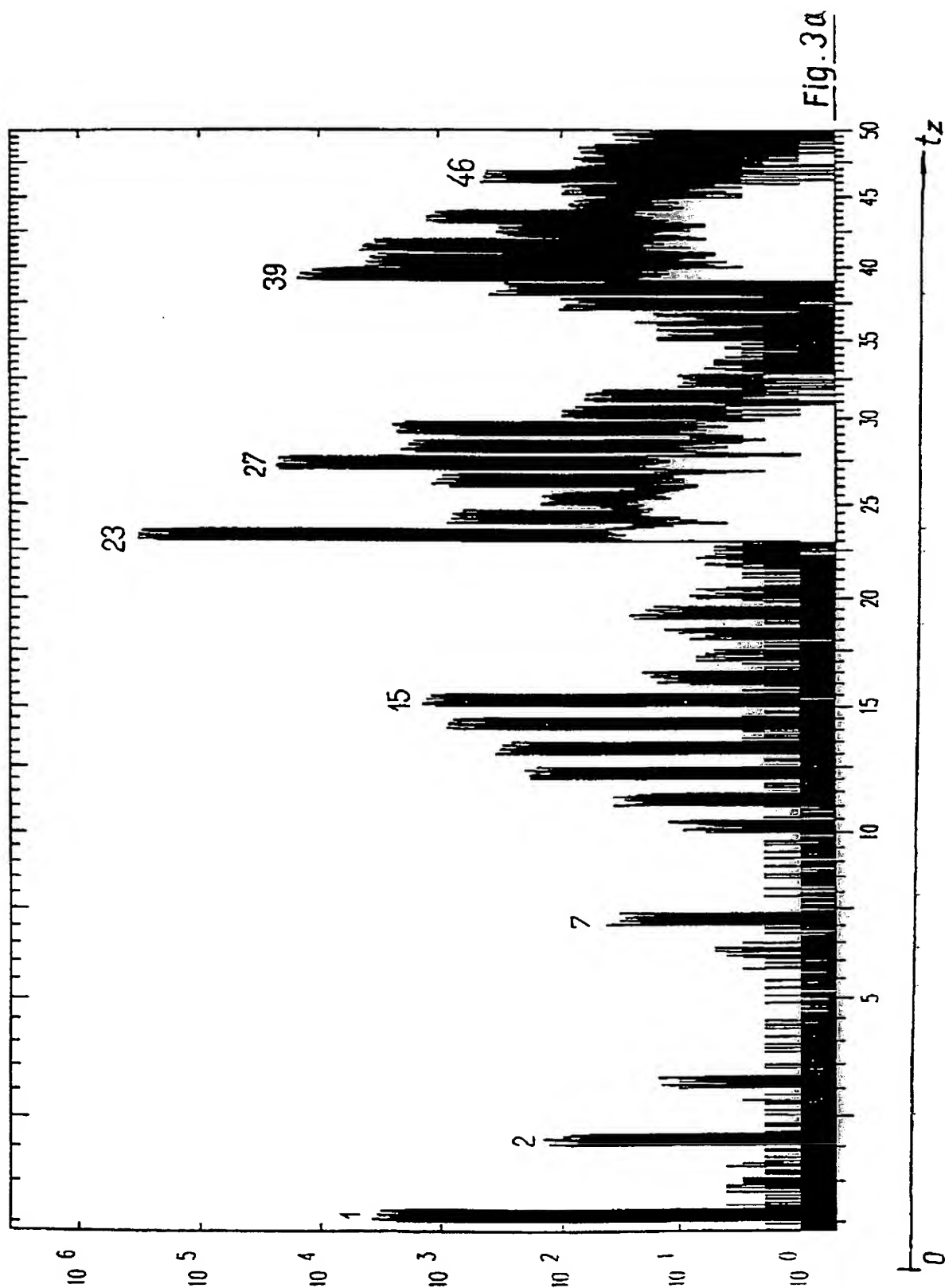


Fig.2 b

[Drawing 3]

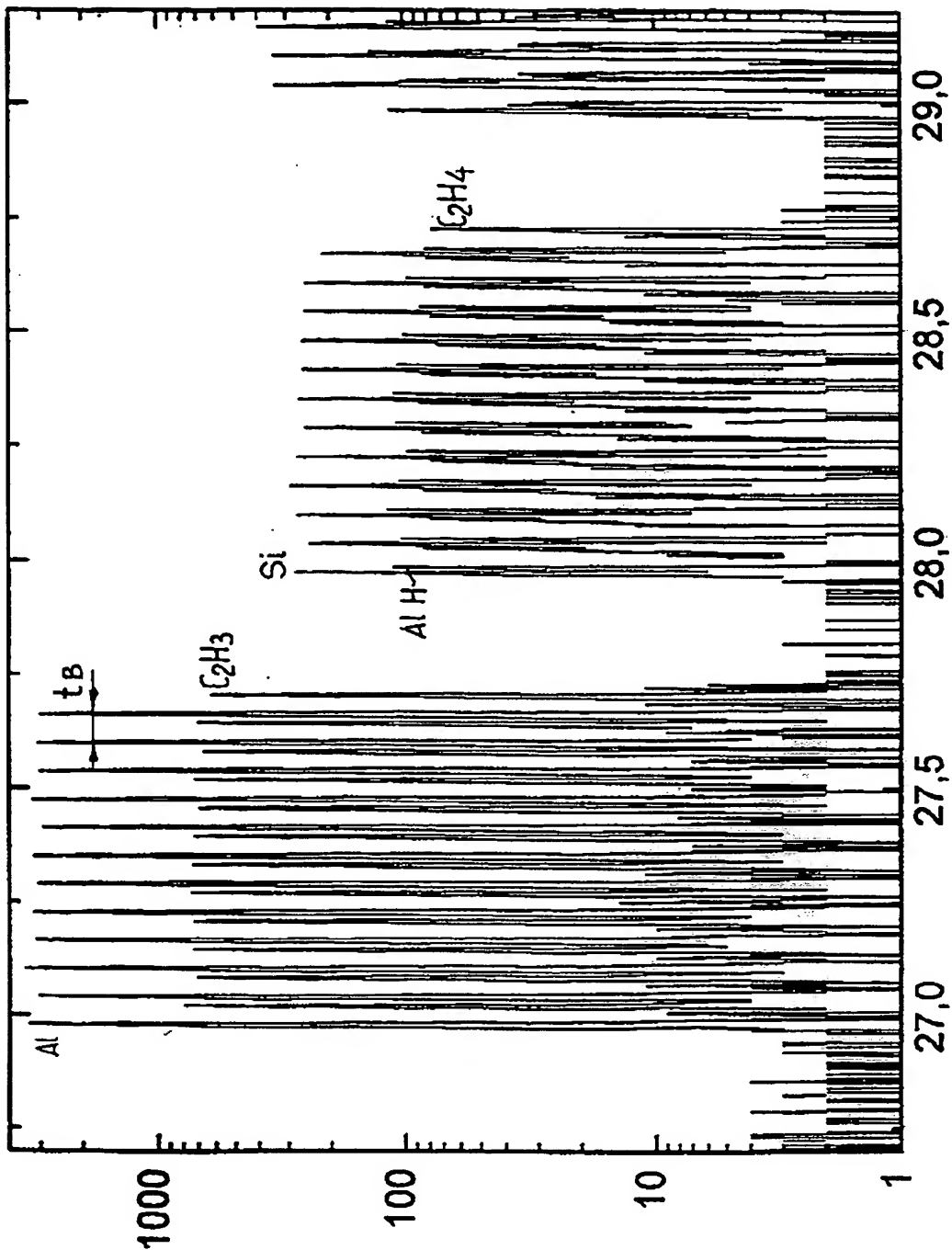
This Page Blank (usptc)





This Page Blank (uspto)

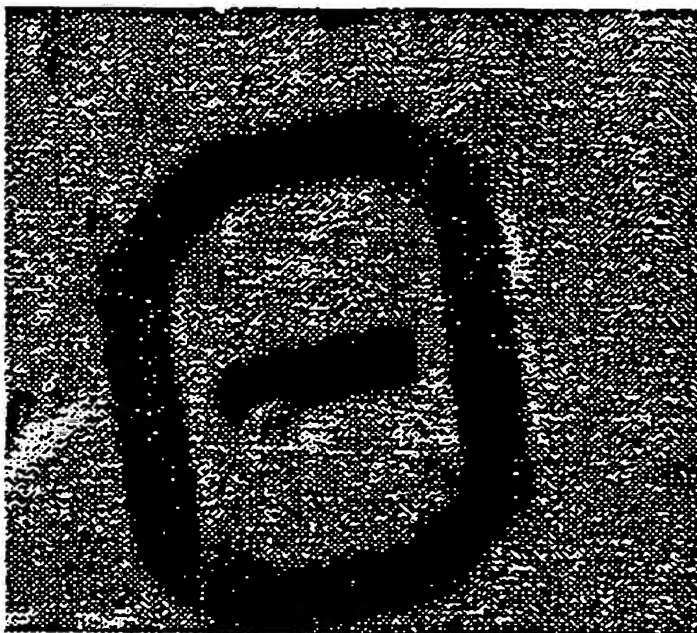
[Drawing 3]



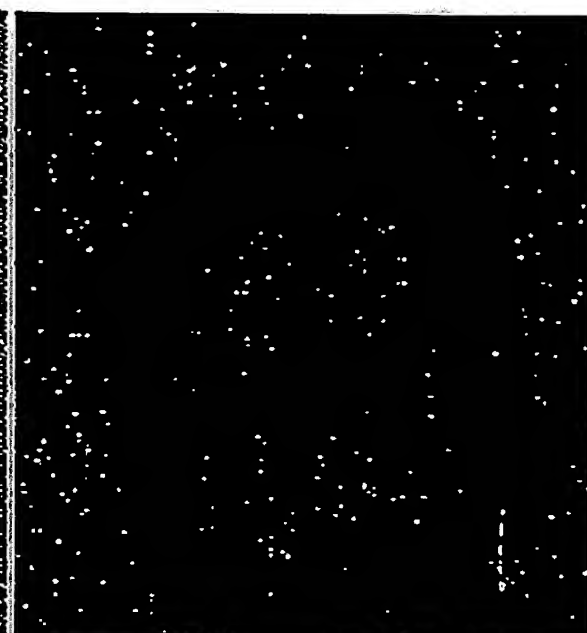
[Drawing 4]

Fig. 3b

This Page Blank (uspto)



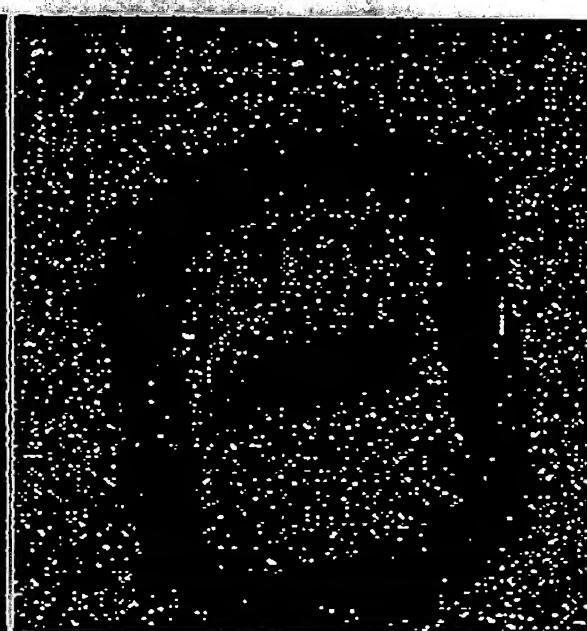
Al



C2H3



Si



AlH

BEST AVAILABLE COPY

This Page Blank (uspto)

[Drawing 5]

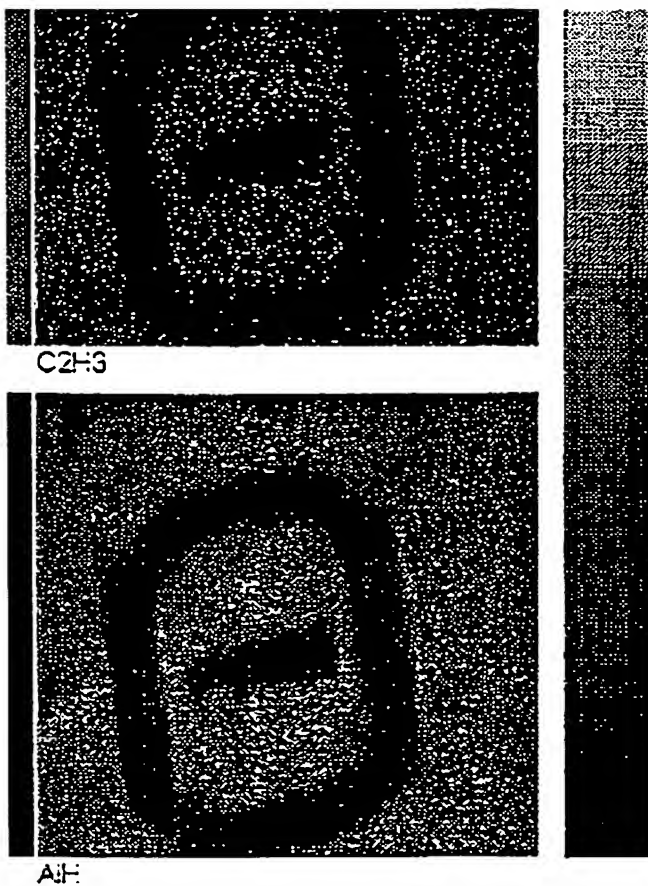


Fig.5

This Page Blank (uspto)



## Process for operating a time-of-flight secondary-ion mass spectrometer

Patent number: JP9500486T

Publication date: 1997-01-14

Inventor:

Applicant:

Classification:

- International: H01J49/40; G01N23/225; H01J37/252

- european: H01J49/40

Application number: JP19950528697T 19950510

Priority number(s): DE19944416413 19940510; WO1995EP01767 19950510

Also published as:

WO9531000 (A1)  
EP0708976 (A1)  
US5633495 (A1)  
DE4416413 (A1)  
EP0708976 (B1)

Report a data error here

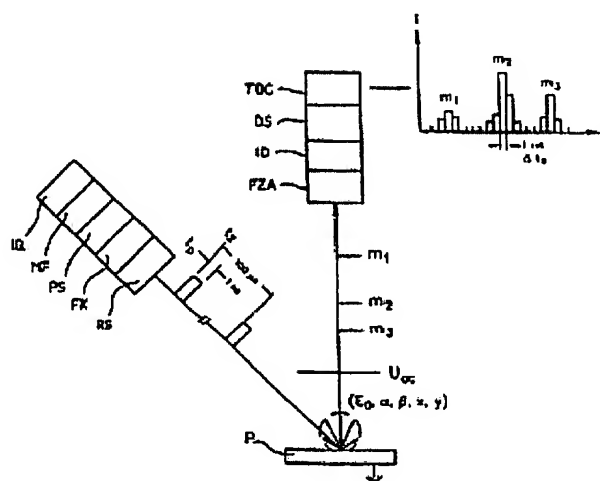
Abstract not available for JP9500486T

Abstract of corresponding document: **US5633495**

PCT No. PCT/EP95/01767 Sec. 371 Date Feb. 9, 1996 Sec. 102(e) Date Feb. 9, 1996 PCT Filed May 10, 1995 PCT Pub. No. WO95/31000 PCT

Pub. Date Nov. 16, 1995 The invention pertains to a process for operating a time-of-flight secondary ion mass spectrometer for analysis of mass spectra, wherein a number of finely structured mass ranges appear in isolation at major intervals, involving the following steps: a) a surface of a material sample is bombarded with primary ion pulses that follow each other at regular time intervals  $t_z$  (cycle time), b) the secondary ions of various masses  $m$  released from the material sample surface by the primary ions are accelerated to the same energy, c) the mass-dependent time of flight  $t$  is measured over a path 1 and the mass is determined therefrom.

To increase the resolution and the signal-to-noise ratio the process is characterized in that: d) each primary ion pulse consists of a number of subpulses, e) each subpulse is so narrow that it allows for resolution of the finely structured mass ranges, g) the number  $n$  of subpulses is selected so that  $nx\Delta t$  is smaller than the intervals between the finely structured mass ranges, h) the  $n$  subpulse spectra of each finely structured mass range are added up.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

***This Page Blank (uspro)***

(19) 日本国特許庁 (J.P.)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平9-500486

(43) 公表日 平成9年(1997)1月14日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI
H 0 1 J 49/40		9508-2G	H 0 1 J 49/40
G 0 1 N 23/225		8304-2J	G 0 1 N 23/225
H 0 1 J 37/252		9508-2G	H 0 1 J 37/252

B

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 19 頁)

(21) 出願番号	特願平7-528697	(71) 出願人	イーオン・トーフ・ゲー・エム・ペー・ハー
(86) (22) 出願日	平成7年(1995)5月10日		ドイツ連邦共和国 デー・48149 ミュン
(85) 翻訳文提出日	平成8年(1996)1月10日		スター メンデルシュトラッセ 11
(88) 国際出願番号	PCT/EP95/01767	(72) 発明者	ニーフィス, エーヴァルト
(87) 国際公開番号	WO95/31000		ドイツ連邦共和国 デー・48308 ゼンデ
(87) 国際公開日	平成7年(1995)11月16日		ン エアレングルント 323
(31) 優先権主張番号	P 4 4 1 6 4 1 3 0	(74) 代理人	弁理士 北村 修
(32) 優先日	1994年5月10日		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), JP, US		

(54) 【発明の名称】 二次イオン飛行時間型質量分析計の操作方法

(57) 【要約】

本発明は、1. 質量スペクトル分析のための二次イオン飛行時間型質量分析計の操作方法に関し、多くのマイクロ構造化された質量領域がかなり大きな間隔で分離して生じ、以下のステップを備える。即ち、a) 試料表面に規則的な間隔  $t$  (サイクル時間) で連続的に一次イオンパルスが放射され、b) 一次イオンにより試料表面から飛び出す種々の質量  $m$  の二次イオンが等しいエネルギーで加速され、c) 質量に依存する飛行時間  $t$  は飛程  $l$  にわたって測定され、そこから質量が決定されること。分解能と  $S/N$  比の向上のために、この方法は、d) 各一次イオンパルスは多数のサブパルスから構成されており、e) 各サブパルスの幅は狭く、マイクロ構造化された質量領域の分解を可能とし、f) サブパルスの間隔  $t_s$  はマイクロ構造化された質量領域の幅より大きく、g) サブパルスの数  $n$  は  $n \cdot t_s$  がマイクロ構造化された質量領域間の間隔より小さくなるように選択され、h) サブパルスに関する各マイクロ構造化された質量領域の  $n$  個のスペクトルが加算される、ことを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

1. 質量スペクトルの分析のための二次イオン飛行時間型質量分析計の操作方法であって、多くのマイクロ構造化された質量領域がかなり大きな間隔で分離して生じるものであり、

a) 試料表面に規則的な間隔  $t_z$  (サイクル時間) で連続的に一次イオンパルスが放射され、

b) 一次イオンにより試料表面から飛び出す種々の質量  $m$  の二次イオンが等しいエネルギーで加速され、

c) 質量に依存する飛行時間  $t$  は飛程  $l$  にわたって測定され、そこから質量が決定される、

の以上のステップを備えた方法において、

d) 各一次イオンパルスは多数のサブパルスから構成されており、

e) 各サブパルスの幅は狭く、マイクロ構造化された質量領域の分解を可能とし、

f) サブパルスの間隔  $t_s$  はマイクロ構造化された質量領域の幅より大きく、

g) サブパルスの数  $n$  は  $n \cdot t_s$  がマイクロ構造化された質量領域間の間隔より小さくなるように選択され、

h) サブパルスに関する各マイクロ構造化された質量領域の  $n$  個のスペクトルが加算される、

ことを特徴とする方法。

2.  $n=3$  から  $n=20$  までの列が一次イオンパルスを構成していることを特徴とする請求項1に記載の方法。

3. 請求項1又は2による方法を実施するための二次イオン飛行時間型質量分析計であって、

a) 試料表面に規則的な間隔  $t_z$  (サイクル時間) で連続的に一次イオンパルスが放射され、

b) 一次イオンにより試料表面から飛び出す種々の質量  $m$  の二次イオンが等しいエネルギーで加速され、

c) 質量に依存する飛行時間  $t$  は路程  $l$  もわたって測定され、そこから質量が決定される、

ものにおいて、

試料表面に短い時間間隔  $t_s$  での  $n$  個の実質的に同じ一次イオン列が時間間隔  $t_s$  で放射されるようなパルス化された一次イオン源を備えており、その際、2つの一次イオンパルスの時間間隔  $t_s$  が基準質量領域の元素イオンや分子イオンの飛行時間の差より大きく、その上に最初から最後の一次イオンパルスの間隔

$$t_A = n \cdot t_s$$

は検出された質量領域での基準質量の間の飛行時間の差より短く、その際、同じ二次イオン種に属する  $n$  個のマイクロ構造マキシムが加算されることを特徴とする

二次イオン飛行時間型質量分析計。

## 【発明の詳細な説明】

## 二次イオン飛行時間型質量分析計の操作方法

本発明は、質量スペクトル分析のための二次イオン飛行時間型質量分析計の操作方法に関し、その際、多くのマイクロ構造化された質量領域がかなり大きな間隔で分離して生じ、以下のステップを備えている；

- a) 試料表面に規則的な間隔  $t_z$  (サイクル時間) で連続的に一次イオンパルスが放射されること、
- b) 一次イオンにより試料表面から飛び出す種々の質量  $m$  の二次イオンが等しいエネルギーで加速されること、
- c) 質量に依存する飛行時間  $t$  は飛程  $l$  にわたって測定され、そこから質量が決定されること。

上述した方法は、飛行時間  $t$  が質量の累乗根に比例す

る ( $t$  は  $\sqrt{m}$  に比例する)。所定の質量  $m$  に相応する二次イオンの数は、固定されたサイクル時間  $t_z$  以内で”基準質量一領域”において所定時間間隔  $t_n$  でマイクロ構造マキシム (Feinstruktur-Maxima) を作り出し、その際、後者はそれぞれ元素イオン又は分子イオンの整数の原子量または分子量に相当する。マイクロ構造マキシムの振幅は、試料表面の構造の定量分析と定性分析を可能にする。

二次イオン飛行時間質量分析計、これはまた TOF-SIMS (time-of-flight secondary ion mass spectrometry) と呼ばれ、よく知られている (Analytica Chemistry, 1992, Vol.64, Page1027 ffと1993, Vol.65, Page630Aff. 参照)。これは、固体表面の化学分析のために用いられる。

その際、試料表面にパルス長さ  $t_n$  のパルス化された一次イオンビームが放射される。この一次イオンビームによって、試料表面から二次イオンが飛び出す。発生した二次イオンは、抽出フィールドにおいて等しいエネルギー  $E$  で加速される (数 KeV)。その後、二次イオンは飛行路程  $l$  を飛行し、その飛行路程の終端で時間分解能をもつ検出器で検出される。二次イオンは、その多数が簡単に帯電させられる。

二次イオンの飛行時間は次式で表される。つまり、

$$t = l / v = (l / \sqrt{2E}) \cdot \sqrt{m} = \text{定数} \cdot \sqrt{m} \quad (1)$$

したがって、等しいエネルギーEの場合、算定された飛行時間から二次イオンの正確な質量mを求めることができる。

二次イオンの記録は、一次イオンパルスがぶつかった

時間より時間間隔、つまりサイクル時間 $t_z$ 内で所望の質量領域に応じて行われ、その際、上記式(1)から次式が導かれる。つまり、

$$t_z = \text{定数} \cdot \sqrt{m_{max}} \quad (2)$$

$m_{max}$  = 所望の質量領域内の最大質量

このサイクル時間の経過後、次の一次イオンパルスを試料に当てることができる。飛行時間の測定は、したがって繰り返し周波数 $f = 1/t_z$ で行われる。1サイクル当たり非常にわずかの二次イオンしか発生・検出しない、典型的には0.1から1.0である。多くの質量数にわたって十分にダイナミックで、例えば高い強度から低い強度の十分な比をもった、質量分析は、多くのサイクルの事象数を蓄積することによって実現する。この測定時間は、典型的には約100~1000秒になる。

試料表面から元素イオン及び分子イオンが飛び出す。元素イオン又は分子イオンである二次イオン種の正確な質量は、原子量の合計から得られる。個々の原子量は、原子核の結合エネルギーのため整数値からわずかにずれており、整数値の両側に前述した基準質量領域が生じる。元素イオンと分子イオンの正確な質量は、わずかだけ違

っている。27uの二次イオン種の例として、アルミニウム $^{+}$ : 26, 99154u;  $C_2H_3^{+}$ : 27, 023475u。十分に高い質量分解能により、種々の二次イオン種が分離され、つまりマイクロ構造-マキシムに分解され、元素と化合物が分けて検出される。そのような色々な種の分離は、化合物と元素の痕跡検出のための実質的な前提条件である。

TOF-SIMSでは、質量分解能 $m/\Delta m$ について述べられており、質量mで

この質量偏差 $\Delta m$ は2つのマイクロ構造—マキシムに分けられる。これは一次イオンパルス長さ $t_p$ に決定的に依存している。この分離のための更なる因子は、飛行時間分析器の分解能および検出器や記録電子系の時間分解能であるが、いずれにしても本発明の対象ではない。

TOF-SIMS法は表面構造の分析だけに用いられるのではなく、サブミクロン領域の高い位置分解能をもった種々の元素と化合物の一側面からの分布の記録をも実現する。このために、一次イオンビームは非常に小さな点にフォーカスされ、偏向装置によって試料をスキャンする。各スキャン点に対して質量スペクトルが取られて、評価される。続いて、多数のスキャン点（典型的には例えば $256 \times 256$ ）の結果から分布画像が生成さ

れる（画像化TOF-SIMS）。さらに、一次イオンビーム又は付加的なイオン源を用いた試料切り出しや種々の侵入深さの分析によって、色々な種の深さ分布が測定することができる（深さ形態）。

高い質量分解能のために必要な一次イオンパルス長さは、約2 mの典型的なドリフト距離1の場合でわずか数ナノ秒である。この一次イオンパルスは、イオン源の静的なビームから適当なビームパルス化方法によって作り出される。パルス当たりの一次イオンの数は、イオン源の静的な流れ $I_p$ とパルス長さ $t_p$ から得られる。つまり、

$$N_p = I_p \cdot t_p / e \quad (e: \text{元素電荷}) \quad (3)$$

このことから、一次パルス長さの短縮化の際パルス当たりの一次イオン数は減少することが明らかである。このことは、同じ数の二次イオンを発生させて検出するためにより多くの一次イオンパルスが必要とされることになる。これは、測定時間の増加を意味する。この測定時間の増加は、まず微少領域分析のための微細フォーカスイオン源の場合、非常に小さなイオン流 $I_p$ のみを使用するので、問題となる。高いダイナミックスでスペクトルを得ること、一側面の分布画像を得ること、高いダイ

ナミックスで深さ方向の形態を得るためには、1時間から数時間の測定時間にな



ることが多い。

測定時間の短縮化は、従来技術の場合、質量分解能の相応な損失をもって一次パルス長さ $t_p$ を長くすることによって、又は捕らえる質量領域の相応な限定をもって繰り返しサイクルを上げることによってのみ可能である。

この課題は、二次イオン飛行時間質量分析計の操作方法を提供し、これにより質量分解能の損失および質量領域の減少なしに測定時間の短縮を可能にすることである。

この課題は、冒頭部で述べた従来の方法において、以下の特徴を備えることで解決される；

- d) 各一次イオンパルスは多数のサブパルスから構成されており、
- e) 各サブパルスの幅は狭く、マイクロ構造化された質量領域の分解を可能とし、
- f) サブパルスの間隔 $t_s$ はマイクロ構造化された質量領域の幅より大きく、
- g) サブパルスの数 $n$ は $n \cdot t_s$ がマイクロ構造化された質量領域間の間隔より小さくなるように選択され、
- h) サブパルスに関する各マイクロ構造化された質量領域の $n$ 個のスペクトルが加算される。

換言すると：その表面は、時間インターバル $t_z$  (式

2 参照) において、2、3の短い一次イオンパルスを用いるだけではなく、短い時間間隔の多数の実質的に同じサブパルス列を用いてサイクル時間 $t_z$ 内で放射される。2つのサブパルスの間隔は整数基準質量の元素イオンと分子イオンの飛行時間の差より大きい；その上、最初と最後の一次イオン-サブパルスの間隔は、検出する質量領域の基準質量間の飛行時間の差より小さい。 $n$ 個の生じたミクロマキシムを加算することによって、測定時間を長くすることなしに測定のス/N比は格段に改善される。好ましくは、この列は、 $n=3$ から $n=20$ までのサブパルスから構成される。

この方法を実行するための装置は、したがって試料表面に一次イオンをパルスのに放射し (一次イオンパルス)、その一次イオンが試料表面から種々の質量の

二次イオンを発生させるものである。この二次イオンは発生した後、同じエネルギーで加速される。質量に依存した飛行時間  $t$  は飛程  $l$  にわたって測定され、その飛行時間  $t$  は質量の累乗根に比例し、所定の質量  $m$  に相当する二次イオンの数は定まったサイクル時間  $t_c$  内で所定の時間間隔  $t_s$  でマイクロ構造マキシムを作りだし、その際、後者は夫々ほぼ元素イオン又は分子イオンの元素重量又は分子重量に相当する。

マイクロ構造マキシムの振幅は、試料表面の構造の定性的かつ定量的分析を可能にする。この装置は、試料表面に短い時間間隔  $t_s$  での  $n$  個の実質的に同じ一次イオン列が時間インターバル  $t_c$  で放射されるようなパルス化された一次イオン源をそなえており、その際2つの一次イオンパルスの時間間隔  $t_A$  が基準質量領域の元素イオンや分子イオンの飛行時間の差より大きく、その上に最初から最後の一次イオンパルスの間隔

$$t_A = n \cdot t_s$$

は検出された質量領域での基準質量の間の飛行時間の差より短く、その際、同じ二次イオン種に属する  $n$  個のマイクロ構造マキシムが加算されることを特徴とする。

本方法と本装置の実施例は図面に説明されている。この図面は以下の通りである。つまり、

図1は飛行時間型質量分析計の模式構成図

図2は従来技術によって得られた質量スペクトル

a) 質量領域  $1 - 50 \text{ u}$  のスペクトル一覧

b) 質量領域  $26.5 - 28.5 \text{ u}$  の詳細

図3は本発明による操作方法で得られた質量スペクトル

a) 質量領域  $1 - 50 \text{ u}$  のスペクトル一覧

b) 質量領域  $26.5 - 28.5 \text{ u}$  の詳細

図4は従来技術によって得られた二次イオン分布画像

図5は本発明による操作方法で得られた二次イオン分布画像

図1は、二次イオン飛行時間型質量分析方法の測定原理を示す。連続操作するイオン源IQは、適当なビームパルス装置PSによってパルス化され、前述した一次イオンパルスが生じる。

続いて、パルス化されるとともに質量フィルタMFを通った一次イオンビームは、フォーカス装置FKとラスター装置RSを用いて試料P（ターゲット）に焦点を合わされ位置決めされる。一次イオンビームによって生成され、簡単に荷電された全ての二次イオンが掃引電圧 $U_{sc}$ によって同じエネルギーEで加速される。続いて、その飛行時間が空間的かつ時間的なフォーカス化特性をもつ飛行時間分析器FZAで測定される。検出のために適切な時間分解可能な適切なイオン検出器IDが用いられる。イオン検出器IDの出力パルスは、ディスクリミネータDSと高速メモリーにつながれた時間-デジタルコンバータTDCからなる記録電子系によって処理される。

この方法の従来技術により得られた典型的な測定結果

が、図2aと2bに示されている。ここでは、 $1.3\text{ ns}$ のパルス長さをもつサイクル時間 $t_c$ 当たり2、3の一次イオンパルスが用いられた。 $100\text{ }\mu\text{s}$ のサイクル時間にわたって離脱した二次イオンが記録され、トータルで $1695 \cdot 10^7$ サイクルにわたって全ての事象が加算された。その測定時間は、したがって、ここでは $1695\text{ 秒} = 28\text{ 分}$ となる。前述の場合では、試料としてアルミニウムテスト構造をもつ珪素ウエハが扱われている。図2aは、 $1 \sim 50\text{ u}$ の質量領域（基準質量）でのスペクトル一覧を示す。

図2bは、図2aによるスペクトルの $26.5 \sim 28.5\text{ u}$ の質量領域におけるマキシムのミクロ構造を詳細に示す。ここでは、高い質量分解能により種々の原子イオンや分子イオンの分離が明確になる。基準質量27の場合は $\text{Al}^+$ と $\text{C}_2\text{H}_3^+$ の分離が、基準質量28の場合は $\text{Si}^+$ と $\text{AlH}^+$ と $\text{C}_2\text{H}_4^+$ の分離が行われる。周期表の元素の正確な質量の結果として基準質量27と28のマキシムの間に更なるマキシムは存在しない、例えば $\text{C}_2\text{H}_3^+$ と $\text{Si}^+$ ）。

測定時間を大幅に短縮化するため、又は所定の測定時間において記録される二次イオンの数を、結果的にそのダイナミックスを向上させるため、本発明に基づ

く、図

3 a と図 3 b に図示された操作方法を選択する。ここでは、2、3 の一次イオンパルスの代わりに同じパルス長さの 1 2 のサブパルスが 25 ns の時間間隔で用いられ、その際の不変サイクル時間  $t_z$  は 100  $\mu$ s であった。

図 3 a は、1 ~ 50 u の質量領域のスペクトル一覧を示す。種々の基準質量の分離が明確に認められる。m = 4.9 と m = 5.0 との間の飛行時間の違いは、12  $\cdot$  25 ns = 300 ns より大きい。

図 3 b には、26.5 ~ 28.5 u の質量領域の同じ質量スペクトルのマイクロ構造が示されている。所定間隔の 1 2 のサブパルス列を使用することによって、図 2 b からのピーク構造における 1 2 段の重なりが明白に認められる。25 ns の間隔を選択することにより、種々の一次イオンパルスに属しているマキシムの重なりは避けられ、所定の結合へのピーク列の関係付けが可能となる。図 2 b に示すように、基準質量 27 の場合には  $\text{Al}^+$  と  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  のためのマキシムが、基準質量 28 の場合には  $\text{Si}^+$ 、 $\text{AlH}^+$  と  $\text{C}_2\text{H}_4^+$  のためのマキシムが検出されている。

トータルで  $1695 \cdot 10^7$  サイクルにわたって全ての事象が加算された。その測定時間は、ここでは図 2 a と図 2 b と同様 1695 秒 = 28 分となる。この例は、

同じ測定時間の場合には質量分解を損なうことなしに、かつ妨害となるピーク干渉もなく 12 倍の二次イオン強度が記録可能であることを示している。それ故、夫々の二次イオン種の強度を加算することにより、図 2 a と図 2 b と同様の情報が 12 分の 1 の測定時間で得られる。このことは、ここでは例えば 28 分から 2.3 分の測定時間の短縮化を意味している。

本発明による操作手法は、また二次イオン画像のための取得時間を短縮する。ここでは、図 2 や図 3 のような分析は各画素 (ピクセル) 毎に行われ、続いて種々の二次イオン種の分布画像が生成される。

図 4 は、従来技術による操作手法での分布画像を示す。1 サイクル当たり、2

、3の一次イオンパルスが用いられた。各画素のための事象は、200サイクルにわたって加算され評価された。256×256画素ためのトータル測定時間は、1310秒=22分である。

図5は、本発明による操作手法での同じ試料の分布画像を示す。25nsとの時間間隔で、1サイクル当たり12サブパルスのパルス列が用いられた。200サイクルにわたる事象が加算され評価された。トータルの測定時間は、図5のもので1310秒=22分である。本発明による操作により、二次イオン分布画像における強度

とダイナミックスは同じ測定時間と同じ情報量の場合には確実に大きくなる。図4では明るく光っている画素内に47の二次イオン $Al^+$ しか記録されていないのに対して、図5では明るく光っている画素内にトータルで411の二次イオンが含まれている。同じ取得時間の場合、画像品質の同様な向上が $C_2H_3^+$ と $Si^+$ と $AlH^+$ の他の分布でも示されている。同じ画質では、画像取得時間が12分の1も短縮される。

シングルパルスの代わりに時間パルス列を用いる手法は類似の方法にも応用され、特に飛行時間型質量分析を用いたガス相分析にも応用される。そのイオン発生は、その場合、電子パルスで行われ、発生したガスイオンは加速されて、その質量は飛行時間測定によって決定される。シングルの電子パルスの代わりに電子パルス列が用いられ、二次イオン飛行時間質量分析の場合のように、TOT-SIMS-必要な変更を加えて-高分解能飛行時間質量分析の際に、測定時間の短縮化が得られる。

【图1】

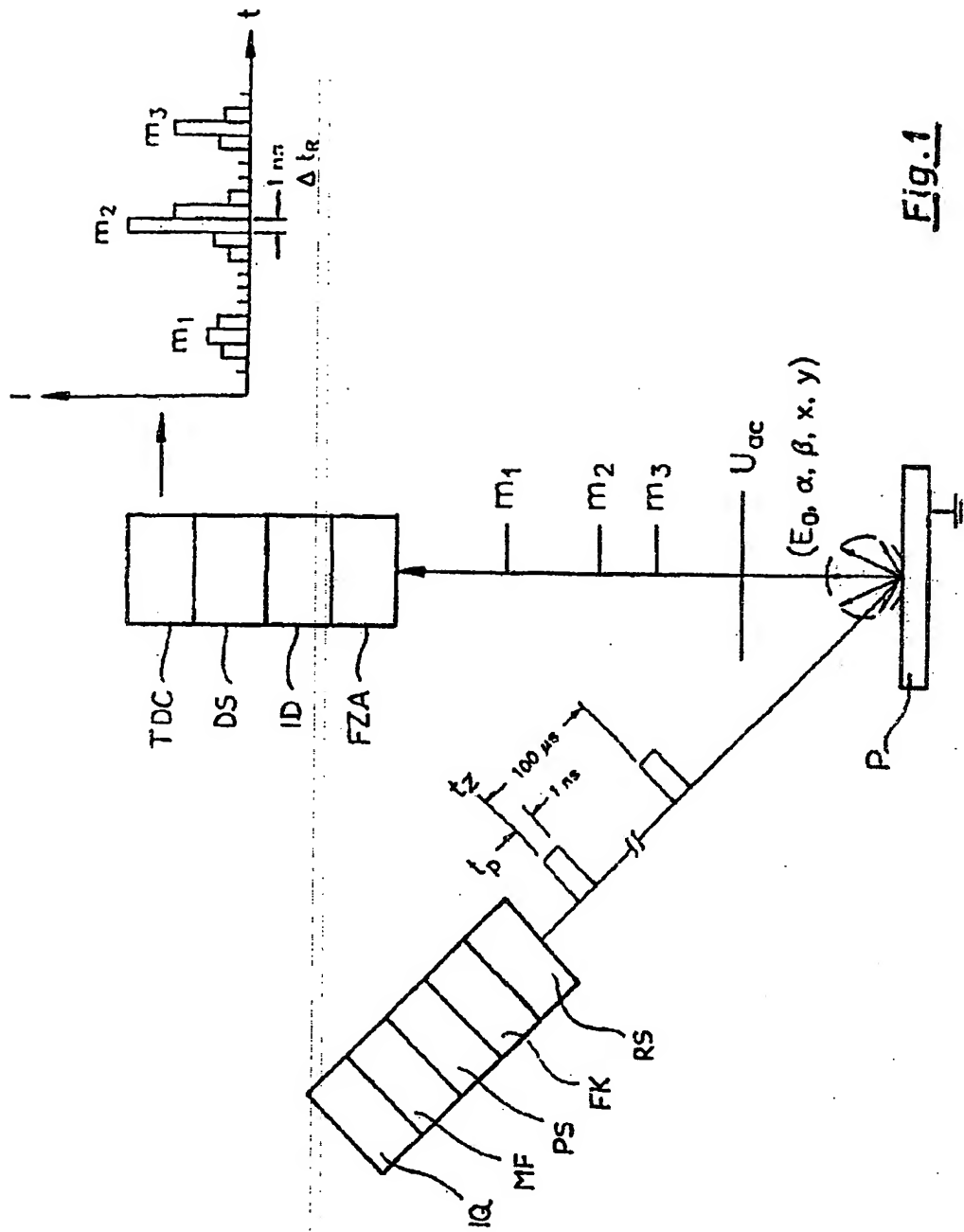


Fig. 1

【图2】

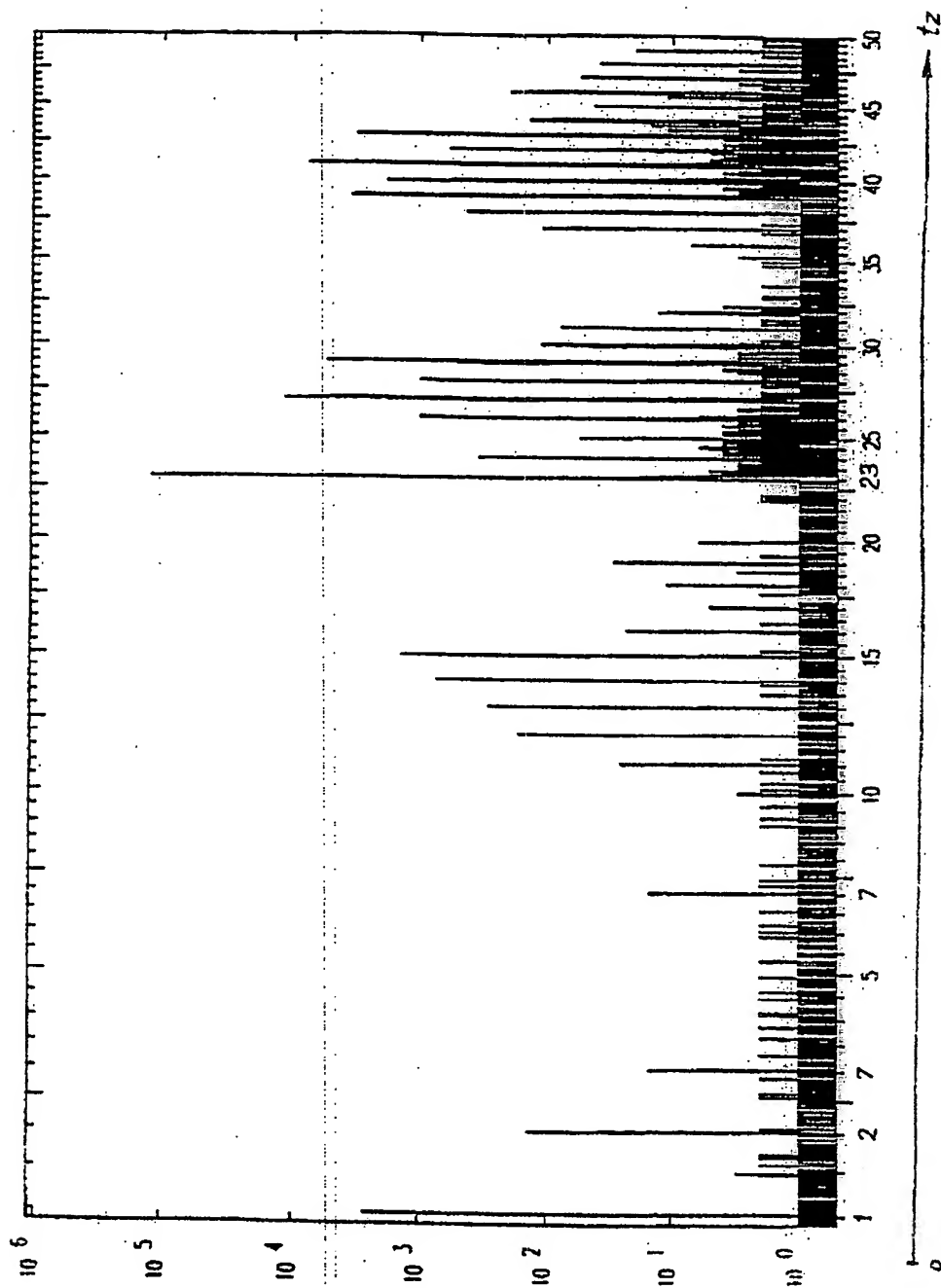


Fig. 2a

【图 2】

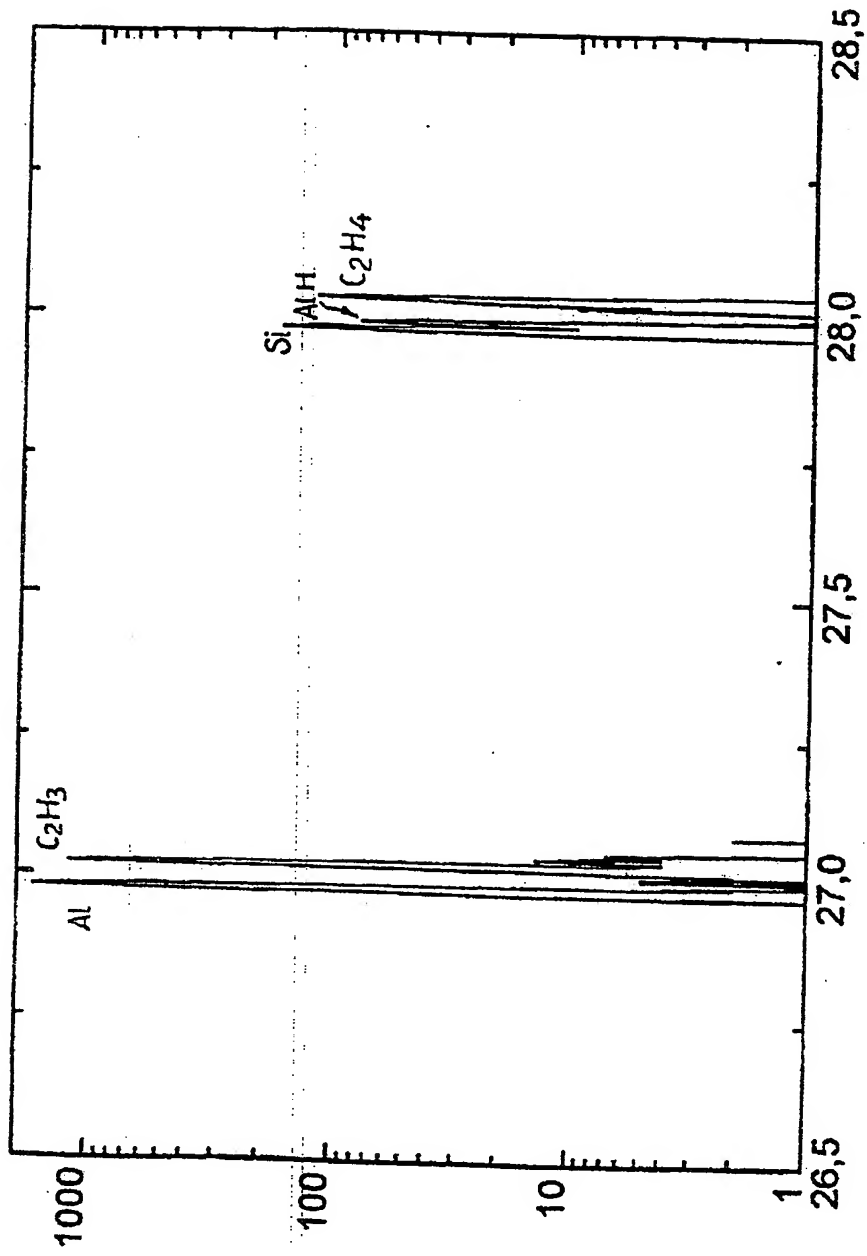
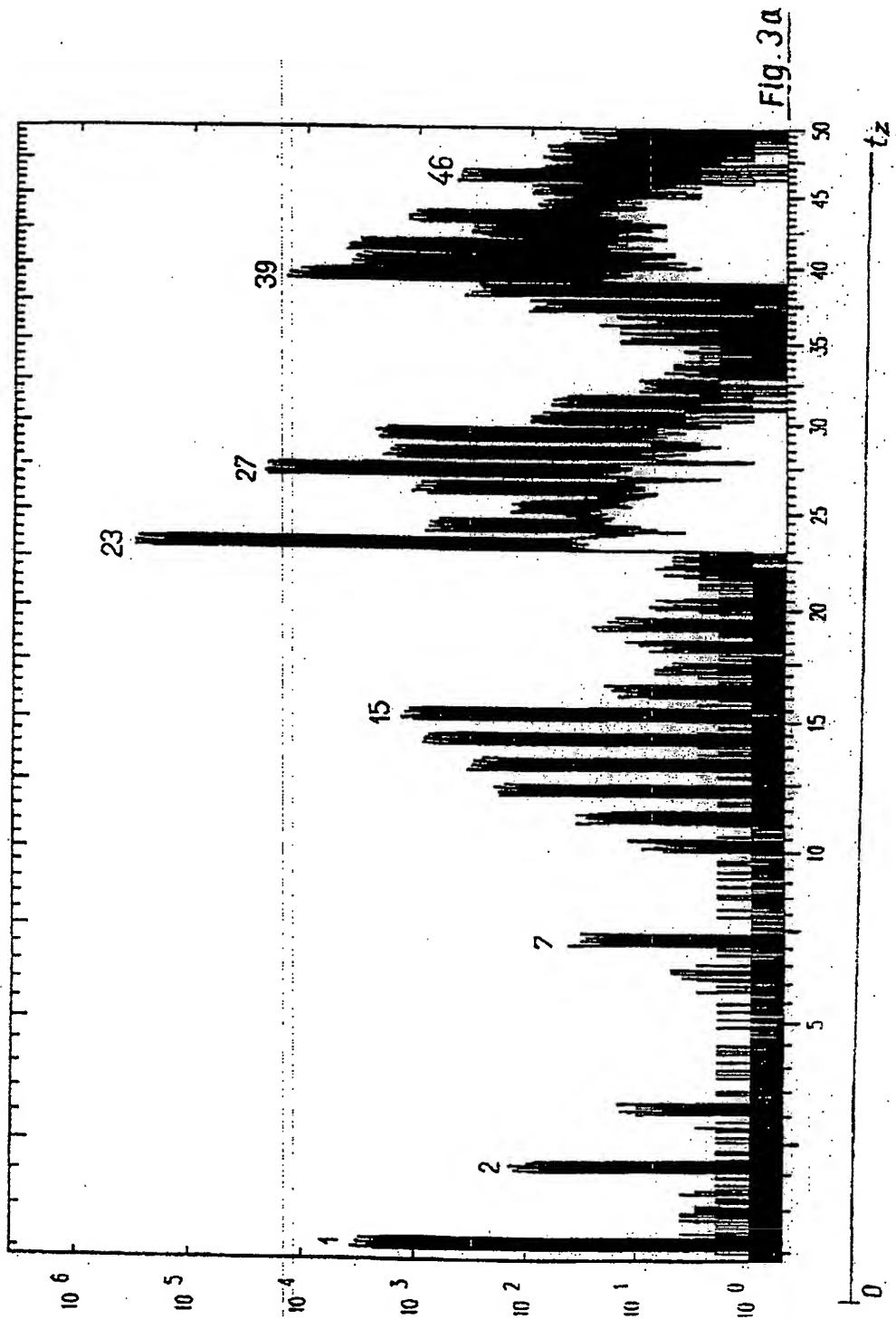


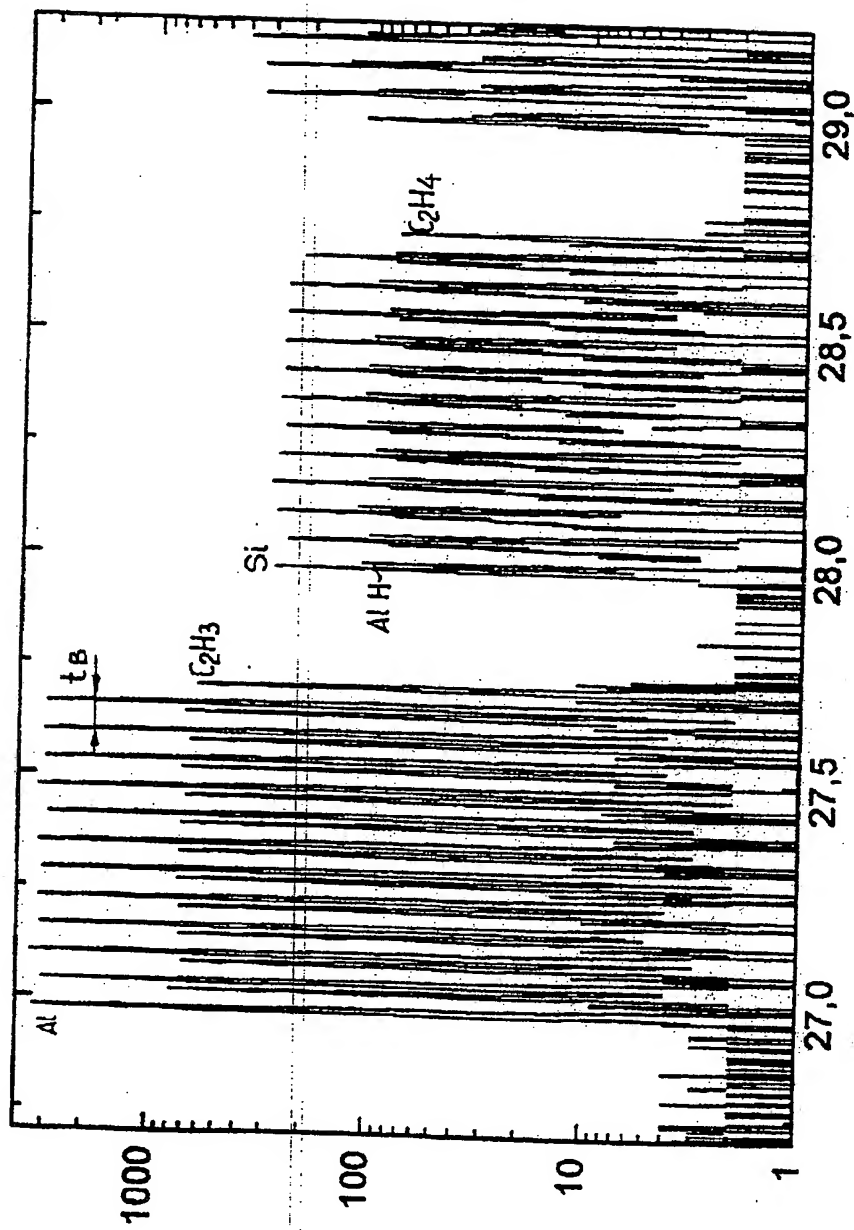
Fig. 2 b



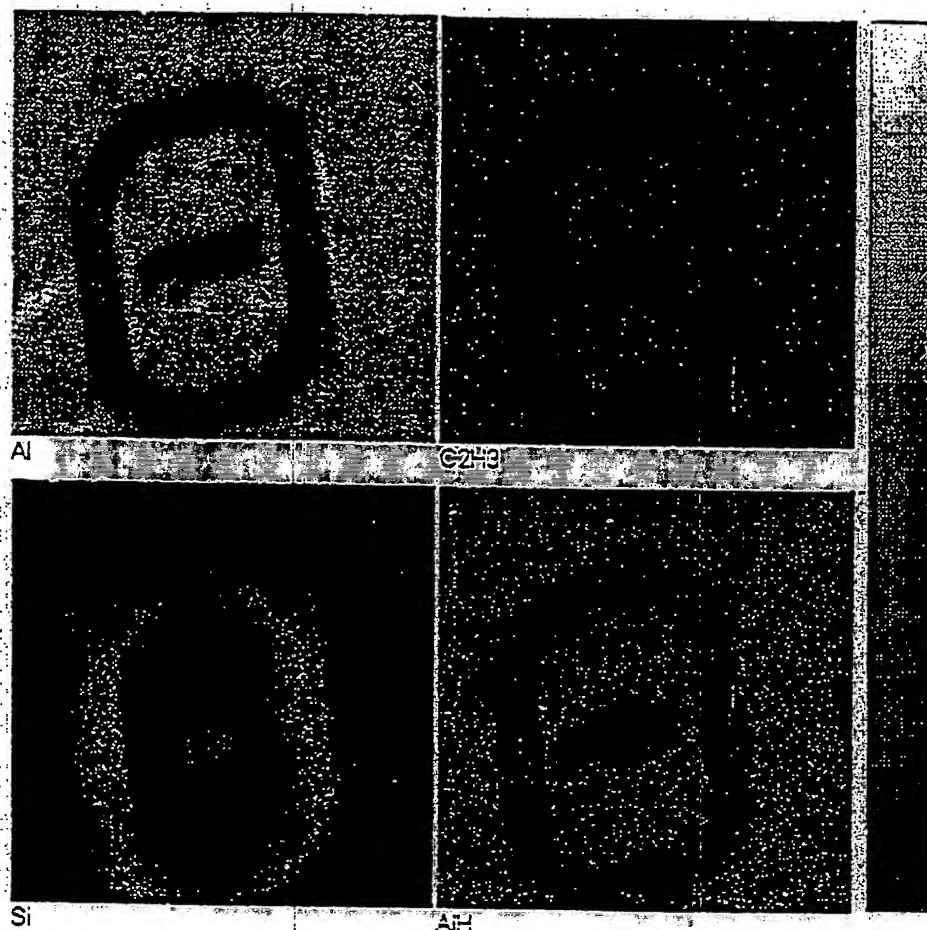
【图3】



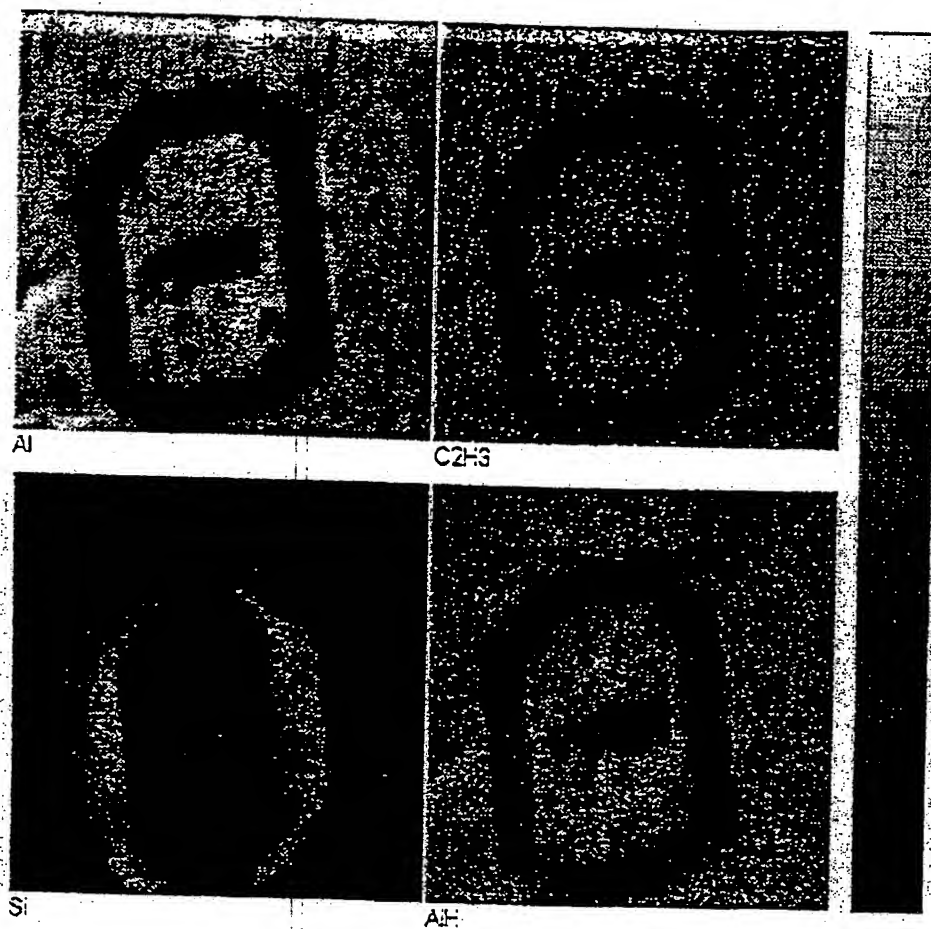
【图3】

Fig. 3b

【図4】

Fig.4

【図5】

Fig.5

BEST AVAILABLE COPY

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.

PCT/EP 95/01767

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 6 H01J49/40 H01J37/252 G01N23/225		
According to International Patent Classification (IPC) or in both national classifications and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 6 H01J G01N		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Documents data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY: PART A, vol. 9, no. 6, 1 November 1991 pages: 2864-2871 XP 000236839 SCHWIETERS J ET AL 'HIGH MASS RESOLUTION SURFACE IMAGING WITH A TIME-OF-FLIGHT SECONDARY ION MASS SPECTROSCOPY SCANNING MICROPROBE' see page 2866, left column see page 2868, left column, paragraph 1-2; figure 5 -----	1,3
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, etc., exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
1 September 1995		06.09.95
Name and mailing address of the ISA (European Patent Office, P.B. 58) 8 Patentstr. 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 rpo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Hulne, S

***This Page Blank (uspto)***

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**This Page Blank (uspto)**